



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 43 08 185 A 1**

②① Aktenzeichen: P 43 08 185.1
②② Anmeldetag: 15. 3. 93
②③ Offenlegungstag: 22. 9. 94

⑥① Int. Cl.⁵:
C 08 G 59/14
C 08 L 63/00
C 09 D 163/00
H 05 K 1/03
H 01 B 3/40
// C08J 5/00,5/18,
C09K 21/14,B32B
27/38,C09D 5/18

DE 43 08 185 A 1

⑦① Anmelder:

Siemens AG, 80333 München, DE; Hoechst AG,
65929 Frankfurt, DE

⑦④ Vertreter:

Fuchs, F., Dr.-Ing., Pat.-Anw., 81541 München

⑦② Erfinder:

Gentzkow, Wolfgang von, Dipl.-Chem. Dr., 8524
Kleinsendelbach, DE; Huber, Jürgen, 8520 Erlangen,
DE; Kapitza, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 8510 Fürth,
DE; Rogler, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 8521
Möhrendorf, DE; Kleiner, Hans-Jerg, Dipl.-Chem.
Dr., 6242 Kronberg, DE

⑤④ Phosphormodifizierte Epoxidharze, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung

DE 43 08 185 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung behandelt neue phosphorhaltige Epoxidharze, ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung. Die neuen phosphorhaltigen Epoxidharze zeichnen sich neben ihrer Flammwidrigkeit vor allem durch ein sehr verarbeitungsfreundliches Verhalten aus, da sie unter anderem eine gute Lagerstabilität aufweisen.

Epoxidharze werden heute in großem Umfang zur Herstellung von Reaktionsharzformstoffen und Beschichtungen mit hohem thermischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaftsniveau sowie zur Herstellung von Laminaten eingesetzt. Die niedermolekularen bzw. oligomeren Ausgangskomponenten lassen sich unter Verwendung der verschiedensten Härter, wie beispielsweise Carbonsäureanhydriden, Aminen, Phenolen oder Isocyanaten, bzw. durch ionische Polymerisation, zu hochwertigen duroplastischen Materialien umsetzen. Ein weiterer Vorteil von Epoxidharzen ist ihr Verarbeitungsverhalten. Im Ausgangszustand sind sie niedermolekular bzw. oligomer und zeigen bei Verarbeitungstemperaturen niedrige Viskosität. Sie sind daher sehr geeignet zum Verguß komplexer elektrischer bzw. elektronischer Bauteile sowie für Tränk- und Imprägnierprozesse. In Gegenwart geeigneter Reaktionsbeschleuniger weisen sie ausreichende Topfzeiten auf. Sie sind auch hochfüllbar mit üblichen anorganischen inerten Füllstoffen.

Um im Brandfall bzw. Störfall betroffene Personen zu schützen sowie in elektrischen bzw. elektronischen Geräten den Funktionserhalt über eine gewisse Zeit zu gewährleisten, wird heute in der Elektrotechnik an Epoxidharzformstoffe (gehärtete Epoxidharze) häufig die Forderung nach Flammwidrigkeit gestellt. Das bedeutet, daß Epoxidharzformstoffe selbstverlöschend sein müssen und den Brand nicht weiterleiten dürfen. Die detaillierten Forderungen sind in den für das jeweilige Produkt betreffenden Normen vorgegeben. Für Epoxidharzformstoffe, die in der Elektronik bzw. Elektrotechnik eingesetzt werden, gilt dabei überwiegend die Brennbarkeitsprüfung nach UL 94V.

Eine Zusammenstellung der möglichen Methoden zur flammwidrigen Einstellung von Epoxidharzen findet sich in der Literatur (z. B. Troitzsch, J., "International Plastics Flammability Handbook", 2nd edition, Carl Hanser Verlag, München, 1990; Yehaskel, A., "Fire and Flame Retardant Polymers", Noyes Data Corporation, New Jersey, USA, 1979).

Epoxidharzformstoffe werden heute im allgemeinen mittels halogenhaltiger, speziell bromhaltiger aromatischer Komponenten flammwidrig ausgerüstet. Es handelt sich dabei meist um einlagerungskomponentenhaltige, z. B. füllstoff- oder glasgewebebehaltige, Formstoffe, die häufig Antimontrioxid als Synergisten enthalten. Problematisch dabei ist, daß im Störfall durch Verschmelzung oder Verbrennung korrosive und unter ungünstigen Bedingungen ökologisch bzw. toxikologisch bedenkliche Zersetzungsprodukte entstehen. Für eine gefahrlose Entsorgung durch Verbrennung muß ein erheblicher technischer Aufwand getrieben werden.

Es gibt daher einen erheblichen Bedarf an Epoxidharzen, die die in den Normen geforderte Schwerbrennbarkeit ohne den Zusatz halogener Komponenten erreichen.

Als eine effektive Art, Flammwidrigkeit bei harzartigen Substraten zu erreichen, hat sich die Verwendung von organischen Phosphorverbindungen herausgestellt. So ist bereits versucht worden, Epoxidharze mit Additiven auf der Basis von Phosphorsäureestern wie beispielsweise Triphenylphosphat, zu modifizieren (DE 1.287.312). Aus den Formstoffen migrieren diese Verbindungen jedoch vor allem bei erhöhter Temperatur an die Oberfläche und führen zur Beeinflussung der dielektrischen Eigenschaften und zur E-Korrosion.

Epoxidharze mit chemisch gebundenem Phosphor konnten dadurch gewonnen werden, daß man handelsübliche Epoxidharze mit P—OH-Gruppen verschiedener Phosphorsäuren umsetzt, wobei die P—OH-Gruppe an den Oxiranring addiert wird und gleichzeitig teilweise Epoxidpolymerisation verursacht. Dabei entstehen phosphormodifizierte Epoxidharze, die noch reaktiv sind und die bei Härtung ins Netzwerk eingebunden werden.

Beispiele für die Vernetzung von Epoxidharzen mit Phosphorsäure, sauren Phosphorsäureestern und Pyrophosphatdiestern als saurem Vernetzungsmittel sind in der US-Patentschrift 2.541.027 beschrieben. Dabei werden zum Teil zunächst entsprechende Umsetzungsprodukte hergestellt, die anschließend vernetzt werden. Diese Umsetzungsprodukte stellen keine lagerstabilen Produkte dar. Ähnliche Produkte werden in katalytischen Mengen sogar als Beschleuniger für die Epoxidhärtung eingesetzt (FR-Patentschrift 2.008.402).

Es wurden auch bereits Versuche beschrieben, Epoxidharze mit Phosphonsäuren zu vernetzen (ZA-Patentschrift 6805283).

Aus der US-Patentschrift 4.613.661 sind weiterhin Umsetzungsprodukte aus Phosphorsäuremonoestern und Epoxidharzen bekannt, die noch freie Epoxidgruppen enthalten und mit üblichen Vernetzungsmitteln härtbar sind. Diese Produkte sind für bestimmte Lack- und Überzugssysteme von Bedeutung.

Aufgabe der Erfindung war es daher, phosphormodifizierte Epoxidharze bereitzustellen, die neben Flammwidrigkeit hohe Lagerstabilität aufweisen, Variationen des Phosphor-Gehaltes erlauben, einfach und kostengünstig herstellbar sind und die vor allem auch zum Einsatz in der Elektronik und Elektrotechnik geeignet sind, wo hohe Füllstoffgehalte üblich sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun phosphormodifizierte Epoxidharze mit einem Epoxidwert von 0 bis etwa 1 mol/100 g, enthaltend Struktureinheiten, die sich ableiten

(A) von Polyepoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen, vorzugsweise endständige Epoxidgruppen, pro Molekül und

(B) von Phosphin- und/oder Phosphonsäureanhydriden.

Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung derartiger phosphormodifizierter Epoxidharze sowie auf deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, Überzügen und Laminaten

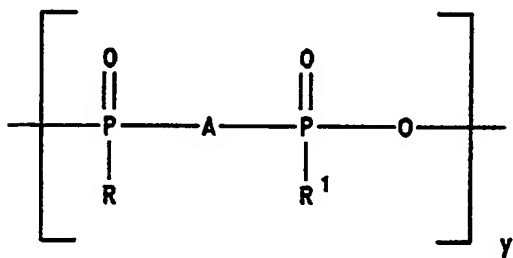
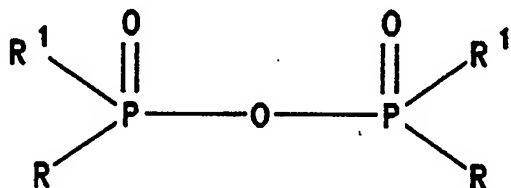
(Verbundwerkstoffen) und diese Gegenstände selbst.

Die erfindungsgemäßen phosphormodifizierten Epoxidharze weisen je nach Epoxidharz im allgemeinen einen Phosphorgehalt von etwa 0,5 bis 13 Gew.-%, bezogen auf das Harz, auf. Dieser Phosphorgehalt läßt sich durch das Molverhältnis von Polyepoxidverbindung zu Phosphinsäureanhydrid/Phosphonsäureanhydrid je nach Bedarf einstellen. Durch die Funktionalität des verwendeten Epoxidharzes läßt sich weiterhin die Forderung realisieren, wonach im Mittel vorzugsweise mindestens eine Epoxidgruppe pro Molekül des phosphormodifizierten Epoxidharzes enthalten sein soll.

Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäßen phosphormodifizierten Epoxidharze einen Phosphorgehalt von etwa 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere etwa 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Harz. Sie sind vorzugsweise härtbar. Im Mittel enthalten sie vorzugsweise mindestens eine Epoxidgruppe, insbesondere 1 bis 3 Epoxidgruppen pro Molekül; die mittlere Funktionalität beträgt dementsprechend vorzugsweise mindestens 1, insbesondere 1 bis 3. Der Epoxidwert liegt vorzugsweise bei etwa 0,02 bis 1 mol/100 g, besonders bevorzugt bei etwa 0,02 bis 0,6 mol/100 g. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen phosphormodifizierten Epoxidharze im allgemeinen ein mittleres Molekulargewicht \bar{M}_n (Zahlenmittel; bestimmt mittels Gelchromatographie; Polystyrolstandard) von bis zu etwa 10 000, vorzugsweise von etwa 200 bis 5000 und insbesondere von etwa 400 bis 2000 auf.

Das mittlere Molekulargewicht \bar{M}_n (Zahlenmittel; gleichfalls bestimmt mittels Gelchromatographie; Polystyrolstandard) der Bausteine (A) beträgt im allgemeinen bis zu etwa 9000 und liegt vorzugsweise zwischen etwa 150 und 4000, insbesondere zwischen etwa 300 und 1800; sie leiten sich vorzugsweise von Polyepoxidverbindungen mit im Mittel 2 bis 6 Epoxidgruppen pro Molekül (einer Funktionalität von 2 bis 6) ab. Vorzugsweise handelt es sich dabei bei diesen Polyepoxidverbindungen um Polyglycidylether auf Basis von aromatischen Aminen, mehrwertigen Phenolen, Hydrierungsprodukten dieser Phenole und/oder von Novolaken (siehe hierzu nachfolgend).

Die Struktureinheiten (B) leiten sich vorzugsweise von Phosphinsäureanhydriden der Formel (I) und/oder (II) ab

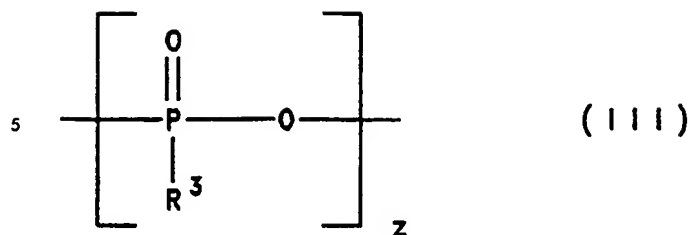


in denen bedeuten R und R^1 unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoffrest von 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, der aliphatischen und/oder aromatischen Charakter haben und durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochen sein kann, vorzugsweise einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest, wie Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, mit vorzugsweise 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und tert-Butyl, die verschiedenen Pentyle und Hexyle, oder einen Aryl- oder einen Aralkylrest, wie unsubstituiertes oder mit vorzugsweise 1 bis 3 Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen substituiertes Phenyl oder Naphthyl oder wie Phenylalkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, beispielsweise Benzyl;

A einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen und insbesondere 1 bis 4 C-Atomen, der aliphatischen und/oder aromatischen Charakter haben und durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochen sein kann, vorzugsweise einen zweiwertigen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest und insbesondere ein Alkylrest, wie Methylen, Propylen u. dgl.

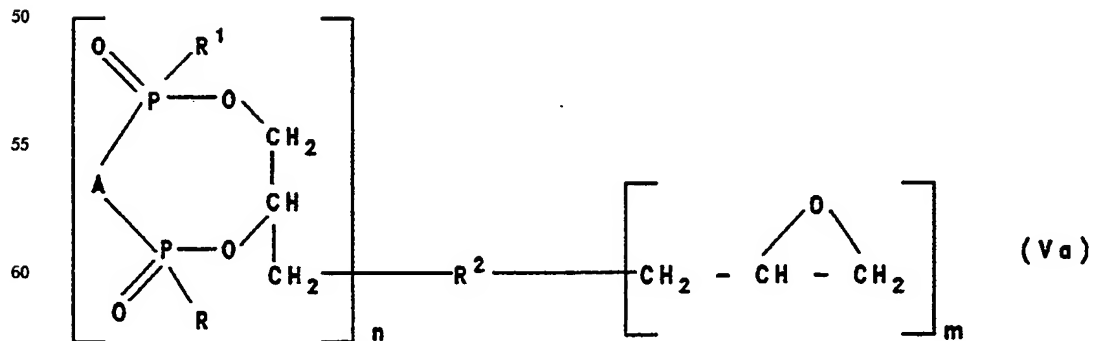
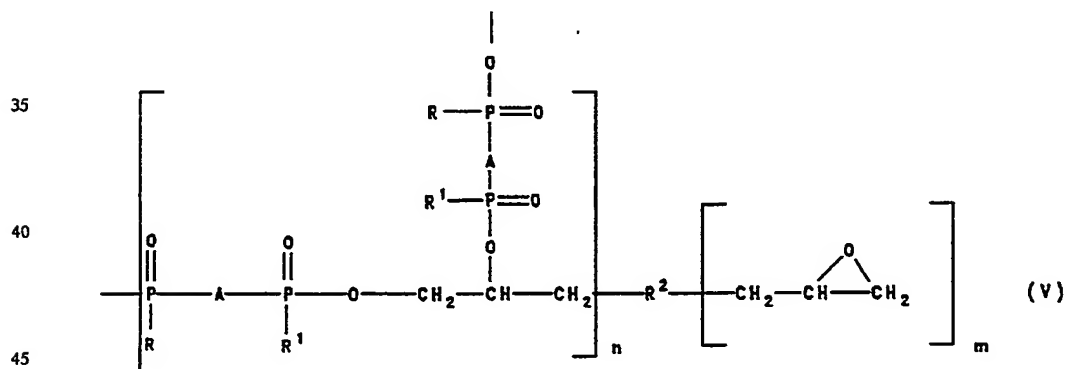
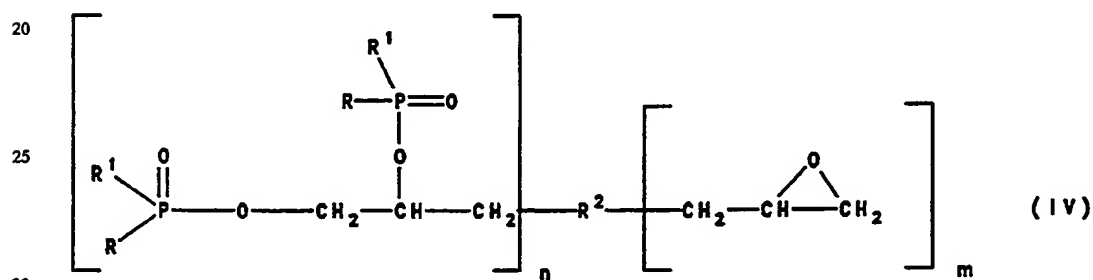
y eine ganze Zahl von mindestens 1, vorzugsweise 1 bis 100 und insbesondere 1 bis 30, wobei bei $y = 1$ das Brückenglied A vorzugsweise mindestens 2 C-Atome besitzt.

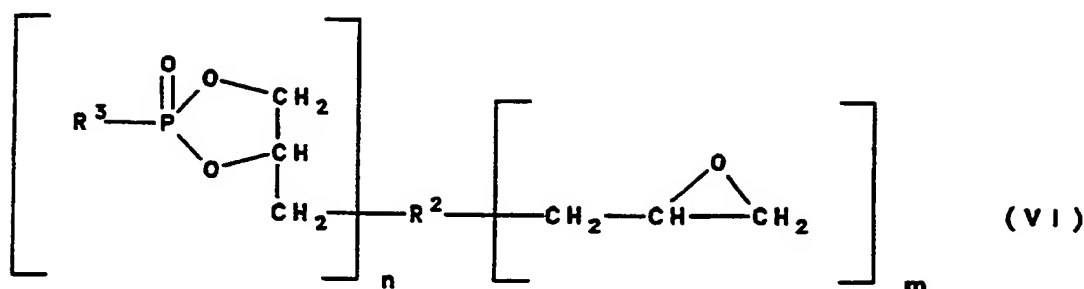
Bevorzugt leiten sich die Struktureinheiten (B) weiterhin von Phosphonsäureanhydriden der Formel (III) ab



in der R^3 die gleiche Bedeutung wie R/R^1 gemäß den Formeln (I) bzw. (II) besitzt und z für mindestens 3, vorzugsweise 3 bis 100 und insbesondere 20 bis 60 steht. Gegebenenfalls können neben diesen Struktureinheiten auch solche vorhanden sein, die sich von Phosphinsäureanhydriden der obigen Formeln (I) und/oder (II) ableiten.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltungsform der Erfindung besitzt das phosphormodifizierte Epoxidharz der Erfindung im wesentlichen die durch die nachstehenden Formeln (IV), (V) und/oder (VI) ausgedrückte Struktur





in denen bedeuten

R , R^1 und R^3 gleiche Bedeutung wie unter den obigen Formeln (I) bis (III);

R^2 den um die Glycidylgruppen verminderten Rest einer Polyepoxidverbindung;

n = ganze Zahlen von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3;

m = ganze Zahlen von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, wobei die Summe $n + m$

eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 sein soll.

Beispielsweise steht R^2 für den um die Glycidylgruppen verminderten $(n + m)$ -wertigen Rest

— eines Polyethers, eines Polyetherpolyols, eines Polyesters oder eines Polyesterpolyols;

— eines Kohlenwasserstoffrestes, der gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Charakter und/oder aromatische Charakter haben und der durch Heteroatome, wie Sauerstoff und Stickstoff, sowie durch Heteroatomgruppen, wie $-\text{NR}^1\text{CO}-$ (R^1 gleiche Bedeutung wie oben) unterbrochen sein und/oder diese

enthalten kann, wobei dieser Kohlenwasserstoffrest, der in der Regel mindestens 6, vorzugsweise mindestens 12 bis 30 C-Atome enthält, vorzugsweise Arylgruppen, insbesondere Phenylgruppen enthält, die substituiert sein können, aber vorzugsweise unsubstituiert sind;

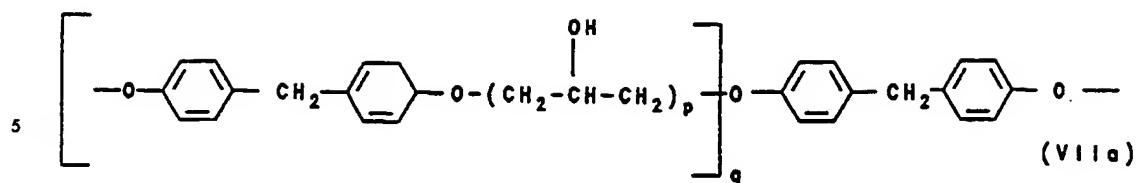
— eines Umsetzungsproduktes einer Epoxy-Verbindung mit Polyaminen, Polyolen, Polycaprolactonpolyolen, OH-gruppenhaltigen Polyestern, Polyethern, Polyglykolen, hydroxy-, carboxyl- und aminofunktionellen

Polymerölen, Polycarbonsäuren, hydroxy- oder aminofunktionellen Polytetrahydrofuranen.

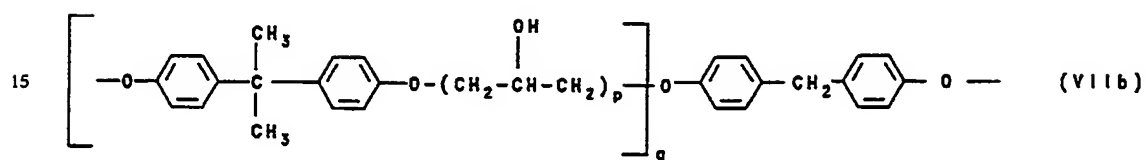
R^2 kann auch für verschiedene dieser Reste stehen.

Bevorzugt bedeutet R^2 den entsprechenden Rest eines Bisphenol-A-diglycidylethers, eines Bisphenol-F-diglycidylethers oder von deren Oligomeren, eines Polyglycidylethers von Phenol/Formaldehyd- bzw. Kresol/Formaldehyd-Novolak, eines Diglycidylesters von Tetrahydrophthal-, Phthal-, Isophthal- oder Terephthalsäure sowie Mischungen dieser Reste.

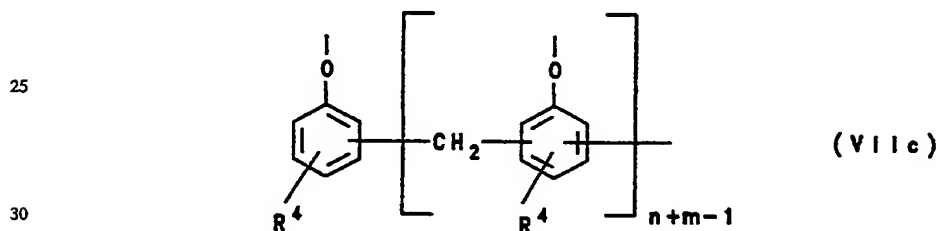
Nachstehend seien einige dieser Reste R^2 formelmäßig wiedergegeben:



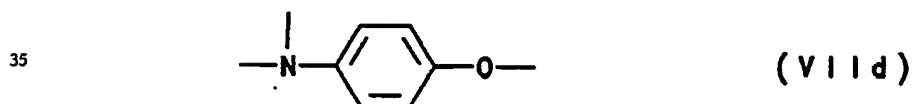
10



20

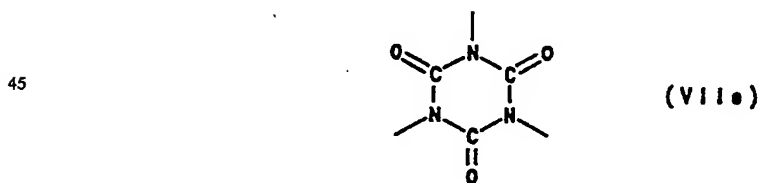


30



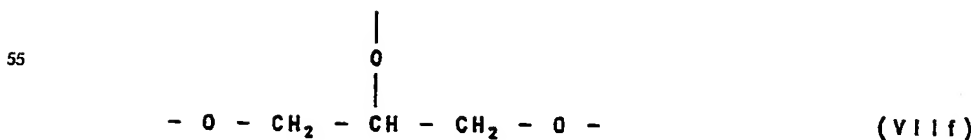
35

40



45

50



55

60



65

in denen R^4 Wasserstoff und/oder der C_1 - bis C_{10} -Alkyl-Rest ist, und die Indices n und m die Bedeutung gemäß den Formeln (IV) bis (VI) haben, der Index p für 0 oder 1, der Index q für ganze Zahlen von 0 bis 40, vorzugsweise 0 bis 10 und der Index r für ganze Zahlen von 4 bis 8 steht.

Die erfindungsgemäßen phosphormodifizierten Epoxidharze können je nach Herstellungsart und Reinheit der eingesetzten Phosphinsäureanhydride/Phosphonsäureanhydride gegebenenfalls noch gewisse Mengen, zu-

meist nicht mehr als 20 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, an anderen Struktureinheiten enthalten.

Derartige Nebenprodukte beeinflussen in den angegebenen Mengen das Eigenschaftsbild der erfindungsgemäßen Produkte nicht wesentlich.

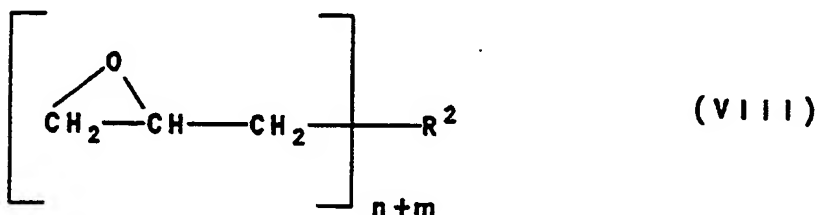
Die erfindungsgemäßen phosphormodifizierten Epoxidharze zeichnen sich, wie bereits oben erwähnt, insbesondere durch eine gute Lagerstabilität aus. Die Lagerstabilität, ausgedrückt durch die Veränderung des Epoxidwertes nach 96 Stunden bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchte von maximal 50%, unterschreitet in der Regel den Wert von 90% nicht und bewegt sich vorzugsweise im Bereich von etwa 95% bis 100%, bezogen auf den Ausgangswert mit 100%.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen phosphormodifizierten Epoxidharze erfolgt durch Umsetzung der Polyepoxidverbindungen gemäß (A) mit den Phosphin- und/oder Phosphonsäureanhydriden gemäß (B), vorzugsweise in einem inerten Lösungs(Verdünnungs)mittel oder bei angepaßter Reaktionsführung auch in Substanz.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyepoxidverbindungen, die vorzugsweise halogenfrei sind, können gesättigt oder ungesättigt sowie aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch und/oder heterocyclisch sein. Sie können weiterhin solche Substituenten enthalten, die unter den Mischungs- oder Reaktionsbedingungen keine störenden Nebenreaktionen verursachen, beispielsweise Alkyl- oder Arylsubstituenten, Ethergruppierungen oder ähnliche.

Es können auch Gemische verschiedener Polyepoxidverbindungen verwendet werden.

Bevorzugt besitzen diese Polyepoxidverbindungen die Formel (VIII)



in der R^2 sowie die Indices n und m die Bedeutung gemäß den Formeln (IV) bis (VI) haben.

Beispielsweise handelt es sich bei diesen Polyepoxidverbindungen um Polyglycidylether auf Basis von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen, Phenolen, Hydrierungsprodukten dieser Phenole und/oder von Novolaken (Umsetzungsprodukte von ein- oder mehrwertigen Phenolen, wie Phenol und/oder Kresole, mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd in Gegenwart saurer Katalysatoren), die man in bekannter Weise, beispielsweise durch Umsetzung der jeweiligen Polyole mit Epichlorhydrin, erhält.

Als mehrwertige Phenole sind hier beispielsweise zu nennen: Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), Isomerengemische des Dihydroxydiphenylmethans (Bisphenol F), 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1'-isobutan, Bis-(4-hydroxy-tert.butylphenyl)-2,2-propan, Bis-(2-hydroxynaphthyl)-methan, 1,5-Dihydroxynaphthalin, Tris-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1'-ether. Bisphenol A und Bisphenol F sind hierbei bevorzugt.

Auch die Polyglycidylether von mehrwertigen aliphatischen Alkoholen sind als Polyepoxidverbindung geeignet. Als Beispiele derartiger mehrwertiger Alkohole seien 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Polyalkylenglykole, Glycerin, Trimethylolpropan, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-2,2-propan und Pentaerythrit genannt.

Weiter kommen als Polyepoxidverbindungen auch (Poly)glycidylester in Frage, die man erhält durch Umsetzung von Epichlorhydrin oder ähnlichen Epoxyverbindungen mit einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäure, wie Oxalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, Tetrahydrophthal- oder Hexahydrophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und dimerisierte Fettsäuren. Beispiele hierfür sind Terephthalsäurediglycidylester und Hexahydrophthalsäurediglycidylester.

Auch Polyepoxidverbindungen, die die Epoxidgruppen in statistischer Verteilung über die Molekülkette enthalten und die durch Emulsions-Copolymerisation unter Verwendung von olefinisch ungesättigten, diese Epoxygruppen enthaltenden Verbindungen hergestellt werden können, wie z. B. Glycidylester der Acryl- bzw. Methacrylsäure, können in manchen Fällen vorteilhaft eingesetzt werden.

Weitere verwendbare Polyepoxidverbindungen sind beispielsweise solche auf der Basis heterocyclischer Ringsysteme, wie z. B. Hydantoinepoxidharze, Triglycidylisocyanurat und/oder dessen Oligomere, Triglycidyl-p-aminophenol, Triglycidyl-p-aminodiphenylether, Tetraglycidyldiaminodiphenylmethan, Tetraglycidyldiaminodiphenylether, Tetrakis(4-glycidoxyphenyl)-ethan, Urazolepoxide, Uracilepoxide, oxazolidinonmodifizierte Epoxidharze. Weiterhin Polyepoxide auf der Basis von aromatischen Aminen, wie Anilin, beispielsweise N,N-Diglycidylanilin, Diaminodiphenylmethan und N,N'-Dimethylaminodiphenylmethan oder -sulfon. Weitere geeignete Polyepoxidverbindungen sind im "Handbook of Epoxy Resins" von Henry Lee und Kris Neville, McGraw-Hill Book Company, 1967, in der Monographie von Henry Lee "Epoxy Resins", American Chemical Society, 1970, in Wagner/Sarx, "Lackkunstharze", Carl Hanser Verlag (1971), S. 174 ff, in der "Angew., Makromol. Chemie", Bd. 44(1975), Seite 151 bis 163, in der DE-Offenlegungsschrift 2 757 733 sowie in der EP-Offenlegungsschrift 0 384 939 beschrieben, auf die hiermit Bezug genommen wird.

Bevorzugt eingesetzte Polyepoxidverbindungen sind Bisglycidylether auf Basis von Bisphenol A, Bisphenol F und Bisphenol S (Umsetzungsprodukte dieser Bisphenole und Epichlor(halogen)hydrin) oder deren Oligomere,

Polyglycidylether von Phenol/Formaldehyd- und/oder Kresol/Formaldehyd-Novolake sowie Diglycidylester der Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, Tetrahydrophthal- und/oder Hexahydrophthalsäure.

Die zur Umsetzung mit der Polyepoxidverbindung verwendeten Phosphinsäureanhydride besitzen vorzugsweise die Formeln (I) und/oder (II). Als Vertreter sind hier zu nennen: Dimethylphosphinsäureanhydrid, Ethylmethylphosphinsäureanhydrid, Diethylphosphinsäureanhydrid, Dipropylphosphinsäureanhydrid, Ethylphenylphosphinsäureanhydrid und Diphenylphosphinsäureanhydrid. Beispiele für geeignete Bisphosphinsäureanhydride sind: Ethan-1,2-bismethylphosphinsäureanhydrid, Ethan-1,2-bisphenylphosphinsäureanhydrid, Propan-1,3-bismethylphosphinsäureanhydrid, Butan-1,4-bismethylphosphinsäureanhydrid, Hexan-1,6-bismethylphosphinsäureanhydrid und Dekan-1,10-bismethylphosphinsäureanhydrid.

Als Phosphonsäureanhydride, die die Formel (III) aufweisen, kommen beispielsweise in Frage: Methanphosphonsäureanhydrid, Ethanphosphonsäureanhydrid, n- und/oder i-Propanphosphonsäureanhydrid, Hexanphosphonsäureanhydrid, Oktanphosphonsäureanhydrid, Dekanphosphonsäureanhydrid und Benzolphosphonsäureanhydrid.

Die Herstellung der Phosphinsäureanhydride gemäß Formel (I) ist beispielsweise in DE-Offenlegungsschrift 2.129.583 beschrieben, während die Herstellung der Alkan-bis-alkylphosphinsäureanhydride (II) und der Phosphonsäureanhydride (III) beispielsweise aus der EP-Offenlegungsschrift 0 004 323 hervorgeht. Bezüglich der letzteren sei auch auf Houben-Weyl, Meth. d. Organ. Chem. (1963), Bd. XII/1, Seite 612 sowie auf die DE-Offenlegungsschriften 2 758 580 und 4 126 235 verwiesen. Im Falle der Formeln (II) und (III) besitzen die entsprechenden Anhydride Ringstruktur und/oder Kettenstruktur.

Die erfindungsgemäß verwendeten Anhydride können je nach ihrer Herstellungsart bestimmte Mengen an freien Säuren enthalten, in der Regel jedoch nicht mehr als 20 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-%.

Durch Variation des Äquivalentverhältnisses von Polyepoxidverbindung zu Phosphinsäureanhydrid/Phosphonsäureanhydrid läßt sich der Phosphorgehalt des erfindungsgemäßen phosphormodifizierten Epoxidharzes einstellen. Üblicherweise liegt das Äquivalentverhältnis zwischen Polyepoxidverbindung und Phosphin- und/oder Phosphonsäureanhydrid bei 1 : 0,1 bis 1 : 1, vorzugsweise bei 1 : 0,1 bis 0,8 und insbesondere bei 1 : 0,1 bis 1 : 0,4.

Falls Lösungsmittel (Verdünnungsmittel) bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, so sind diese aprotisch und besitzen vorzugsweise polaren Charakter. Beispiele hierfür sind: N-Methylpyrrolidon; Dimethylformamid; Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykol-Mono- bzw. Diether, Propylenglykol-Mono- bzw. Diether, Butylenglykol-Mono- bzw. Diether von Monoalkoholen mit einem gegebenenfalls verzweigten Alkylrest von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen; Ketone, wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und ähnliche; Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Ethylglykolacetat, Methoxypropylacetat; halogenierte Kohlenwasserstoffe; (cyclo)aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, Toluol, die verschiedenen Xylole sowie aromatische Lösemittel im Siedebereich von ca. 150 bis 180°C (höhersiedende Mineralölfractionen, wie [®]Solvesso). Die Lösemittel können dabei einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

Die Umsetzung der Polyepoxidverbindung mit dem Phosphin- und/oder Phosphonsäureanhydrid geschieht im allgemeinen bei Temperaturen von -20 bis 130°C, vorzugsweise 20 bis 90°C.

Die erfindungsgemäßen phosphormodifizierten Epoxidharze lassen sich vorteilhaft als Reaktionsharze in vielen Einsatzgebieten zur Herstellung von Formkörpern, Prepregs, Überzügen oder Laminaten (Verbundwerkstoffen) verwenden, insbesondere für Isolierzwecke in der Elektrotechnik. Sie sind beispielsweise geeignet zum Abdecken, Beschichten und Umhüllen von elektronischen Bauelementen, zur Isolierung elektrischer Wicklungen, zur Herstellung von Isolierbauteilen und Verbundwerkstoffen mit faserförmigen Einlagerungskomponenten, insbesondere von Laminaten für die Leiterplattentechnik.

Im Nachfolgenden wird die Erfindung durch Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung phosphormodifizierter Epoxidharze durch Addition von Phosphinsäureanhydriden an epoxidierten Novolak

350 Masseteile (MT) eines epoxidierten Novolaks mit einem Epoxidwert von 0,56 mol/100 g werden in 86 Masseteile Ethylmethylketon gelöst und mit unterschiedlichen Masseteilen Ethylmethyl- bzw. Dimethylphosphinsäureanhydrid (siehe nachfolgende Tabelle 1) versetzt. Die erhaltenen Lösungen werden zuerst 60 min bei Raumtemperatur und dann 90 min bei einer Ölbadtemperatur von 100°C unter Rückfluß gerührt. Die Epoxidwerte der Reaktionsprodukte werden sofort nach Herstellung und einer Lagerzeit von 96 h bestimmt und sind aus der Tabelle 1 zu entnehmen. Der Epoxidwert nach 96 h zeigt, daß die Umsetzungsprodukte ausreichend lagerstabil sind.

Tabelle 1

| Mischung Nr. | $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{R} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}^1 \quad \text{R}^1 \quad \text{R}^1 \quad \text{R}^1 \end{array} $ | P r o d u k t e | | |
|---|--|-------------------------------|-----------------|-----|
| | | R | R ¹ | MT |
| 1 | | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 90 |
| 2 | | CH ₃ | CH ₃ | 80 |
| Epoxidwert ¹⁾ nach 0 h (mol/100 g) Epoxidwert ¹⁾ nach 96 h (mol/100 g) Phosphorgehalt ¹⁾ (%) | | | | |
| | | 0,30 | 0,29 | 6,4 |
| | | 0,32 | 0,30 | 6,8 |

1) : berechnet auf die festen Bestandteile

Beispiel 2

Herstellung phosphormodifizierter Epoxidharze durch Addition von n-Propanphosphonsäureanhydrid an verschiedene Epoxidharze

Verschiedene Epoxidharze (siehe nachstehende Tabelle 2) werden in 140 Masseteilen Ethylmethylketon gelöst und mit in Tabelle 2 angegebenen Masseteilen einer 50-%igen Lösung von Propanphosphonsäureanhydrid in Ethylacetat versetzt. Die erhaltene Lösung wird zuerst 60 min bei Raumtemperatur und dann 90 min bei einer Ölbadtemperatur von 100°C unter Rückfluß gerührt. Die Epoxidwerte der Reaktionsprodukte werden nach der Herstellung und einer Lagerzeit von 96 h bestimmt und sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

| Mischung Nr. | Epoxidharz (MT) ¹⁾ | | | | Propanphosphon- säureanhydrid Lösung (MT) | P r o d u k t e | | |
|-----------------|-------------------------------|-----|-----|-----|--|---|--|-------------------------------------|
| | A | B | C | D | | Epoxidwert ²⁾ nach 0 h (mol/100 g) | Epoxidwert ²⁾ nach 96 h (mol/100 g) | Phosphorgehalt ²⁾ (%) |
| 3 | 400 | - | - | - | 100 | 0,34 | 0,34 | 3,2 |
| 4 | - | 400 | - | - | 100 | 0,32 | 0,31 | 3,2 |
| 5 | - | - | 300 | - | 60 | 0,30 | 0,27 | 2,7 |
| 6 | - | - | - | 300 | 60 | 0,37 | 0,35 | 2,7 |

- A: Bisphenol-F-diglycidylether, Epoxidwert 0,61 (mol/100 g)
 B: Epoxidierter Novolak, Epoxidwert 0,56 (mol/100 g), Funktionalität 3,6
 C: Epoxidierter Novolak, Epoxidwert 0,51 (mol/100 g), Funktionalität 5,5
 D: Epoxidierter Novolak, Epoxidwert 0,55 (mol/100 g), Funktionalität 4,1
 1): MT reinen Harzes
 2): berechnet auf die festen Bestandteile

Beispiel 3

Herstellung phosphormodifizierter Epoxidharze durch Addition von verschiedenen Phosphonsäureanhydriden

an epoxidierten Novolak

Zu einer 75-%igen Lösung unterschiedlicher Masseteile eines Epoxidharzes (siehe hierzu die nachstehende Tabelle 3), in Ethylmethylketon wird eine 50-%ige Lösung von verschiedenen Phosphonsäureanhydriden in Ethylacetat (siehe gleichfalls die nachfolgende Tabelle 3) zugegeben. Die erhaltene Lösung wird zuerst 60 min bei Raumtemperatur und dann 90 min bei einer Ölbadtemperatur von 100°C unter Rückfluß gerührt. Die Epoxidwerte der Reaktionsprodukte wurden nach der Herstellung und einer Lagerzeit von 96 h bestimmt und sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

60

65

45

50

55

60

65

2) : berechnet auf die festen Bestandteile

Patentansprüche

1. Phosphormodifiziertes Epoxidharz mit einem Epoxidwert von 0 bis 1 mol/100 g, enthaltend Struktureinheiten, die sich ableiten

(A) von Polyepoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und

(B) von Phosphin- und/oder Phosphonsäureanhydriden.

2. Phosphormodifiziertes Epoxidharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphorgehalt 0,5 bis 13 Gew.-%, bezogen auf das Harz, beträgt.

3. Phosphormodifiziertes Epoxidharz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidwert zwischen 0,02 und 1 mol/100 g liegt.

4. Phosphormodifiziertes Epoxidharz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es im Mittel mindestens eine Epoxidgruppe pro Molekül enthält.

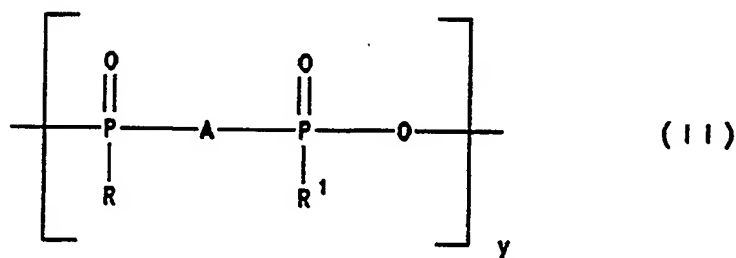
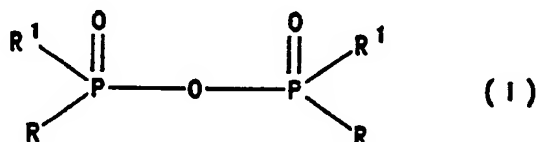
5. Phosphormodifiziertes Epoxidharz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Molekulargewicht M_n des Harzes Werte zwischen 200 und 5000 besitzt.

6. Phosphormodifiziertes Epoxidharz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Molekulargewicht M_n der Bausteine (A) 150 bis 4 000 beträgt.

7. Phosphormodifiziertes Epoxidharz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Baustein (A) von Polyepoxidverbindungen mit 2 bis 6 Epoxidgruppen pro Molekül ableitet.

8. Phosphormodifiziertes Epoxidharz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Baustein (A) von Polyglycidylethern auf Basis von mehrwertigen Phenolen, Hydrierungsprodukten dieser Phenole und/oder von Novolaken ableitet.

9. Phosphormodifiziertes Epoxidharz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Struktureinheiten (B) von Phosphinsäureanhydriden der Formeln (I) und/oder (II) ableiten



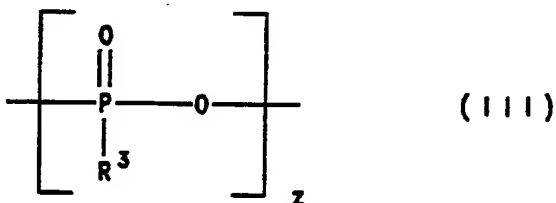
in denen bedeuten

R und R^1 unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoffrest von 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen,

A einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen und

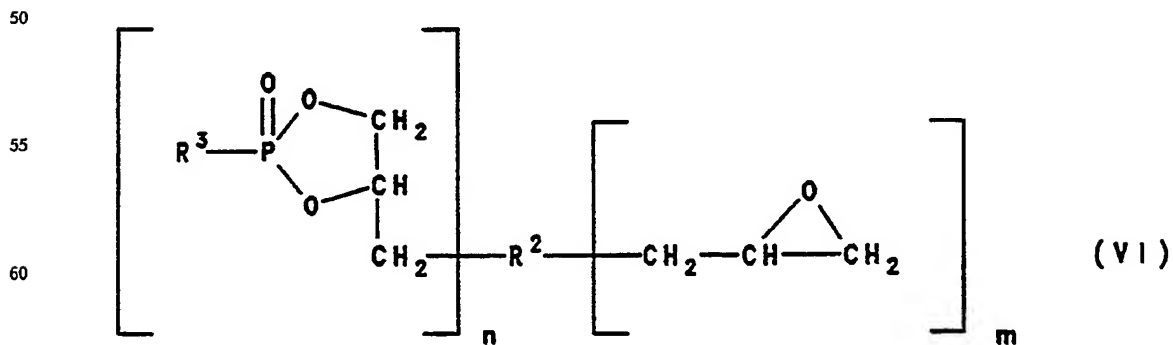
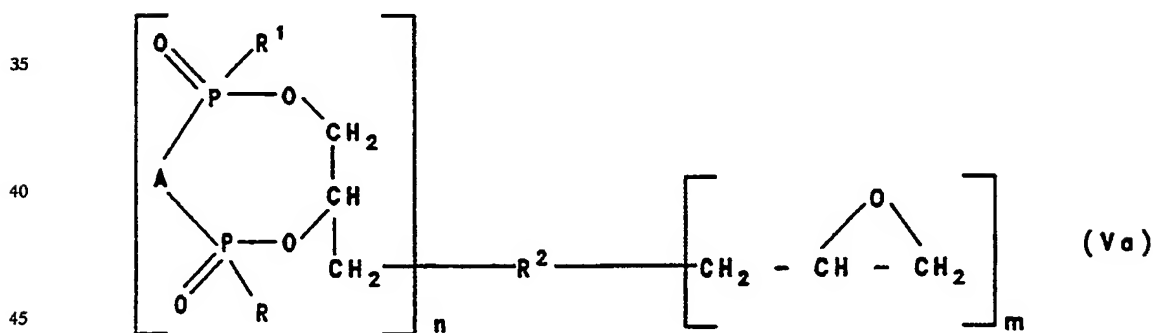
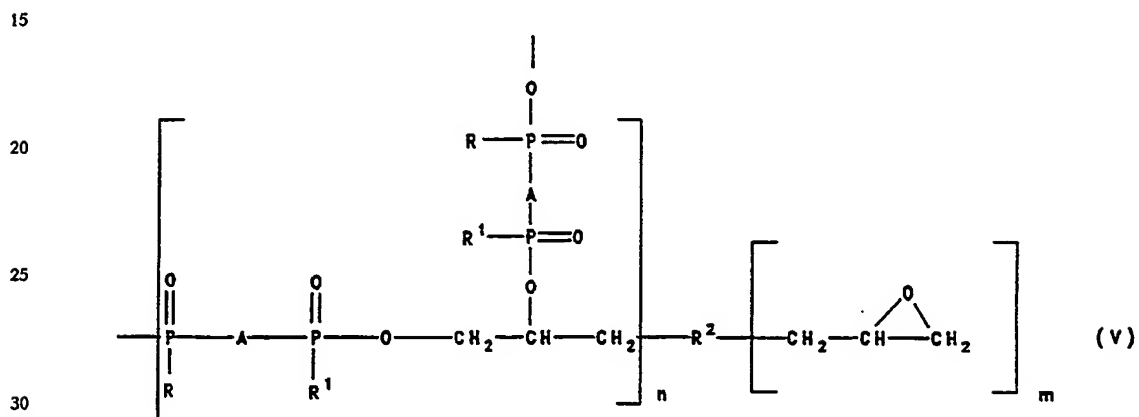
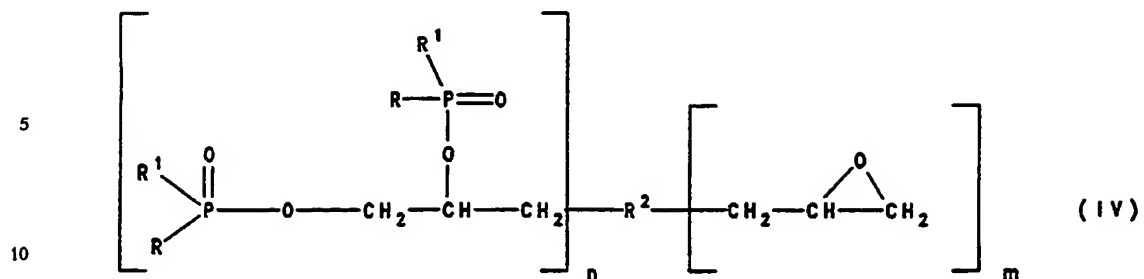
y eine ganze Zahl von mindestens 1, vorzugsweise 1 bis 100.

10. Phosphormodifiziertes Epoxidharz nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Struktureinheiten (B) alternativ oder zusätzlich von Phosphonsäureanhydriden der Formel (III) ableiten



in der R^3 die gleiche Bedeutung wie R/R^1 gemäß den Formeln (I) bzw. (II) besitzt und z für mindestens 3, vorzugsweise 3 bis 100 steht.

11. Phosphormodifiziertes Epoxidharz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen die Formeln (IV), (V) und/oder (VI) besitzt



in denen bedeuten

R, R¹ und R³ gleiche Bedeutung wie unter den obigen Formeln (I) bis (III);
R² den um die Glycidylgruppen verminderten Rest einer Polyeoxidverbindung;
n = ganze Zahlen von 1 bis 5;

m = ganze Zahlen von 1 bis 5, wobei die Summe $n + m$ eine ganze Zahl von 2 bis 6 sein soll.

12. Phosphormodifiziertes Epoxidharz nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen nur die Formel (VI) besitzt.

13. Verfahren zur Herstellung des phosphormodifizierten Epoxidharzes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyepoxidverbindungen gemäß (A) und Phosphin- und/oder Phosphonsäureanhydride gemäß (B) in einem inerten Verdünnungsmittel oder in Substanz miteinander umsetzt. 5

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von -20 bis 130°C erfolgt.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Äquivalentverhältnis zwischen Polyepoxidverbindung und Phosphin- und/oder Phosphonsäureanhydrid 1 : 0,1 bis 1 : 0,8 beträgt. 10

16. Verwendung des phosphormodifizierten Epoxidharzes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder erhalten nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15 zur Herstellung von Formkörpern, Überzügen oder Laminaten, vorzugsweise für die Elektrotechnik.

17. Formkörper, Überzüge oder Lamine, hergestellt unter Verwendung des phosphormodifizierten Epoxidharzes gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder erhalten nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.